

**МАКОГОН ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ  
СИДОРЕНКО СЕРГЕЙ ИВАНОВИЧ  
ШКАРБАНЬ РУСЛАН АНАТОЛЬЕВИЧ**

**УДК 539.216. 2:661.685**

**ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ  
В ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ  
НА ОСНОВЕ СКУТТЕРУДИТА  $\text{CoSb}_3$**

Киев 2016

## АННОТАЦИИ

Работа посвящена установлению закономерностей термостимулированного формирования фазового состава и структуры пленок на основе скуттерудита  $\text{CoSb}_3$ , а также влияния фактора наноразмерности на их термоэлектрические свойства. Изучено влияние температуры подложки и физико-технологических параметров (температура, продолжительность, среда) термической обработки на фазовый состав, структуру, уровень механических напряжений и термоэлектрические свойства пленок  $\text{CoSb}_x$  (30 нм) ( $1,8 \leq x \leq 4,2$ ) (65-81 ат.% Sb).

Определено, что изменение температуры подложки при осаждении наноразмерных пленок Co-Sb в концентрационном интервале (65-81) ат.% Sb позволяет регулировать структурное состояние. При осаждении на подложки при комнатной температуре формируется рентгеноаморфное состояние с расширенной областью существования фазы  $\text{CoSb}_3$  (75-80) ат.% Sb после кристаллизации при дальнейшем нагреве. При увеличении температуры подложки до 200°C образуется кристаллическое состояние и закономерности формирования фазового состава в пленках Co-Sb характеризуются последовательностью, которая аналогична диаграмме фазового равновесия для массивного состояния системы Co-Sb с образованием фазы  $\text{CoSb}_3$  при ~75 ат.% Sb.

Установлено, что пленки на основе  $\text{CoSb}_3$  термически стабильны до ~300°C. Термическая обработка пленок Co-Sb с концентрацией Sb от 65 ат.% до 81 ат.%, как в вакууме, так и в атмосфере азота, при температурах выше 300°C приводит к протеканию фазовых превращений и изменению структуры по следующим схемам:

$$\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>300^\circ \text{C} (\text{Sb} \uparrow)} \text{CoSb}_3 \xrightarrow{>400-500^\circ \text{C} (\text{Sb} \uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2, \\ \text{CoSb}_2 \xrightarrow{>500-600^\circ \text{C} (\text{Sb} \uparrow)} \text{CoSb}_2 + \text{CoSb} \text{ вследствие растущей с увеличением температуры отжига способности атомов Sb к сублимации, как с рентгеноаморфного или кристаллического состояний, так и из антимоидов кобальта: } \text{CoSb}_2 \text{ и } \text{CoSb}_3.$$

Определено, что наличие фактора наноразмерности – однофазной кристаллической структуры скуттерудита  $\text{CoSb}_3$  с расширенной областью существования в пленке с повышенной структурной дефектностью за счет сублимации сурьмы и уменьшения размера зерен, обуславливает повышение коэффициента термоэлектрической эффективности пленок Co-Sb в ~8 раз по сравнению с материалом в массивном состоянии и это имеет практическую значимость при использовании этих материалов в качестве функциональных элементов термоэлектричества.

## АНОТАЦІЯ

Робота присвячена встановленню закономірностей термостимульованого формування фазового складу і структури плівок на основі скутерудиту  $\text{CoSb}_3$ , а також впливу фактору нанорозмірності на їх термоелектричні властивості. Вивчено вплив температури підкладки та фізико-технологічних параметрів (температура, тривалість, середовище) термічної обробки на фазовий склад, структуру, рівень механічних напружень та термоелектричні властивості плівок  $\text{CoSb}_x$  (30 нм) ( $1,8 \leq x \leq 4,2$ ) (65-81 ат.% Sb).

Проведені металознавчі дослідження дозволили встановити інтервал термостабільності фазового складу в плівках Co-Sb з розширеною областю гомогенності фази  $\text{CoSb}_3$  і мінімальною шорсткістю поверхні, підвищеною дефектністю структури за рахунок сублімації сурми і зменшення розміру зерен, що з урахуванням нанорозмірного фактору призводить до підвищення коефіцієнта термоелектричної ефективності плівок Co-Sb – функціональних елементів термоелектрики.

### ABSTRACT

The work is devoted to the establishment of the laws of thermally stimulated formation of phase and structure composition of skutterudite  $\text{CoSb}_3$  based films, as well as the influence of the nanoscaling factor on their thermoelectric properties. The influence of the substrate temperature, the heat treatment physical and technological parameters (temperature, duration, atmosphere) on the phase composition, structure, the mechanical stresses and thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_x$  (30 nm) films ( $1,8 \leq x \leq 4,2$ ) (65-81 at.% Sb) has been studied.

Metallographic studies allowed to reveal the interval of thermal stability of phase composition and structure with enhanced homogeneity region of  $\text{CoSb}_3$  phase and minimal surface roughness, increased structure defectivity due to the antimony sublimation and grain size reduction, that, taking into account the nanoscale factor, leads to an increase in the coefficient of the thermoelectric efficiency of Co-Sb films as thermoelectric functional elements.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Энергосбережение – является важной составляющей экономического развития стран. Большая часть электроэнергии производится с помощью тепловых машин с низким КПД (менее 40%). То есть больше половины энергии впустую рассеивается в виде тепла. В связи с этим, термоэлектричество, которое основано на эффектах Зеебека – прямом преобразовании тепловой энергии в электрическую и Пельтье – обратном термоэлектрическом охлаждении, является одним из приоритетных направлений развития науки и техники.

Эффективность конверсии тепла в электричество зависит от свойств материала и определяется безразмерной величиной  $ZT$  – коэффициентом термоэлектрической эффективности, которая была предложена А.Ф. Иоффе. Параметр  $ZT$  рассчитывается по формуле  $ZT = S^2 T \sigma / k$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $T$  – температура,  $k = k_{el} + k_{ph}$  – общий коэффициент теплопроводности ( $k_{el}$  и  $k_{ph}$  – электронная и фононная составляющие теплопроводности) [1, 2]. Современные традиционные материалы ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ ) имеют относительно низкий коэффициент термоэлектрической эффективности  $ZT \sim 0,6$  [3, 4].

Проблемы, возникающие при поиске новых более эффективных термоэлектрических материалов, вызваны тем, что такой материал должен иметь одновременно высокую электропроводность и низкую теплопроводность. Эти две характеристики обычно сопровождают друг друга и их независимое изменение долгое время оставалось практически невыполнимой задачей. Новое направление поиска термоэлектрических материалов возникло в 1995 году, когда Г. Слек предложил теорию под названием "Фононное стекло – электронный кристалл".

Это группа особых материалов, которые могут хорошо проводить электрическую энергию (как кристаллический проводник) и плохо проводить тепловую энергию (как стекло), к которым относятся антимониды Me-Sb и арсениды Me-As, где Me – Co, Ir, Rh, Ni. Таким образом, появляется возможность увеличения энергетического фактора  $S^2T\sigma$  при одновременном уменьшении теплопроводности  $k$  [5].

В настоящее время наиболее перспективным материалом является антимонид кобальта –  $\text{CoSb}_3$  (скуттерудит). При этом, один из путей увеличения коэффициента термоэлектрической эффективности скуттерудита  $\text{CoSb}_3$  связан с использованием наноразмерных материалов, таких как нанопленки. Согласно теоретическим расчетам переход к наноразмерным материалам позволяет повысить  $ZT$  в несколько раз за счет уменьшения теплопроводности в результате увеличения фононного рассеяния на дефектах структуры – на границах слоев и зерен, которые могут быть наноразмерными [6-8].

Сегодня актуальными материаловедческими задачами в области термоэлектричества являются: во-первых, создание новых материалов, в том числе наноматериалов со значениями  $ZT > 1$  при высоких температурах эксплуатации; во-вторых, установление связи между фазовым составом, структурой, свойствами, стабильностью работы и эксплуатационной надежностью при переходе к наноразмерным материалам для повышения конкурентоспособности с другими способами генерации электроэнергии. При этом, термическая обработка является ключевой технологической операцией при создании нового функционального материала с высокими термоэлектрическими свойствами и эксплуатационными характеристиками. Кроме того, практически отсутствуют исследования по формированию пленок на основе скуттерудита  $\text{CoSb}_3$  методами физического осаждения.

Целью работы является установление закономерностей процессов термостимулированного формирования фазового состава и структуры в наноразмерных пленках  $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$  ( $1,8 \leq x \leq 4,2$ ) с концентрацией Sb от 65 ат.% до 81 ат.%, полученных методом молекулярно-лучевого осаждения на подложке  $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования были получены на кафедре физики поверхности и границ разделов на установке MBI серии SGC600, благодаря сотрудничеству в соответствии с международными проектами DAAD по программам Л. Эйлера ID: № 08/01145 (2008-2009 гг.) и № 50744282 (2010-2011 гг.). Измерения термоэлектрических параметров проводились немецкими коллегами [9, 10].

Пленочные объекты исследования  $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$  ( $1,8 \leq x \leq 4,2$ ) (65-81 ат.% Sb) толщиной 30 нм получали методом молекулярно-лучевого осаждения в условиях сверхвысокого вакуума ( $\sim 7 \cdot 10^{-9}$  Па) на подложках монокристаллического кремния  $\text{Si}(001)$  со слоем диоксида  $\text{SiO}_2$  толщиной 100 нм. Применение сверхвысокого вакуума позволило исключить влияние загрязняющих атомов остаточной атмосферы ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar и другие) на фазовый состав и структуру при осаждении и термической обработке наноразмерных пленок. Присутствие оксидного слоя  $\text{SiO}_2$  служило барьером, препятствующим взаимодиффузии пленки  $\text{CoSb}$  с кремнием подложки и образованию силицидов.

Для равномерного осаждения подложку вращали. Основными физико-технологическими параметрами, изменение которых позволяет получать пленки с различными фазовым составом и структурой (кристаллические и рентгеноаморфные), являлись: скорость осаждения элементов, температура подложки, среда, температура и продолжительность их последующего отжига. Температуру подложки ( $T_{\text{п}}$ ) была либо комнатной, либо  $200^{\circ}\text{C}$ . Сурьму (Sb) осаждали с помощью эффузера (с использованием ячейки Кнудсена), нагретого до температуры  $470^{\circ}\text{C}$ , с постоянной скоростью –  $0,3\text{Å}/\text{с}$ . Кобальт (Co) испаряли электронно-лучевым методом. Изменение химического состава достигали изменением скорости осаждения Co в интервале от  $0,027\text{ Å}/\text{с}$  до  $0,049\text{ Å}/\text{с}$  при постоянной скорости осаждения Sb. Скорость осаждения Co измеряли с помощью датчика плотности парового потока.

Для калибровки скорости осаждения Sb при различных температурах подложки и получения необходимой толщины использовались данные резерфордовского обратного рассеяния (ROR). Толщину пленки дополнительно контролировали методом рентгеновской рефлексомерии, а также с помощью кварцевого резонатора. Статистическая величина погрешности при измерении толщины пленки составляла  $\pm 1\text{ нм}$ .

После осаждения образцы отжигали в вакууме или в атмосфере азота. Отжиг образцов проводился на установке ВУП-5 в вакууме ( $\sim 10^{-3}\text{ Па}$ ) в интервале температур  $(100-700)^{\circ}\text{C}$  с продолжительностью выдержки 30 с, 0,5 и 1 час. Отжиг в атмосфере азота проводился на установке скоростной термической обработки AST SHS 10 в интервале температур  $(300-700)^{\circ}\text{C}$  в течение 30 с. С целью определения термической стабильности пленок Co-Sb были проведены длительные отжики в вакууме от 2 до 5 часов.

Для исследования фазового состава и структуры пленок в работе использован комплекс методов физического материаловедения: рентгеноструктурный фазовый анализ – метод Дебая-Шерера с фотографической регистрацией рентгеновских лучей на установке УРС-55 (излучение  $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}\text{-Co}$ , время экспозиции до 30 час), съемка на дифрактометре ДРОН УМ-1 (излучение  $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}\text{-Fe}$ ) и Rigaku Ultima IV (излучение  $\lambda_{\text{K}\alpha}\text{-Cu}$ ). Съемка проводилась в интервале углов  $2\theta=10-80^{\circ}$  с шагом  $0,02^{\circ}$  и временем выдержки в одной точке 2 с. Измерения механических остаточных напряжений в образцах были проведены с помощью рентгеновской тензомерии – методом  $\sin^2\psi$  по дифракционному рефлексу (310) фазы  $\text{CoSb}_3$ . Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Дебая-Шеррера.

Химический состав определяли методами резерфордовского обратного рассеяния с точностью  $\pm 1\text{ ат.}\%$ , используя ионы  $\text{He}^+$ , ускорены энергией 1,7 МэВ. Послойный химический анализ проводили методом масс-спектрометрии вторичных нейтралей (МСВН) на приборе Specs INA-X. Электропроводящие свойства измеряли четырехзондовым методом. Для исследования морфологии поверхности наноразмерных пленок использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ, РЕММА-106И) и атомно-силовую микроскопию (АСМ, Dimension 3000).

В работе использовали два метода определения количественного фазового состава: металлографический метод «секущих» с применением программного

обеспечения Image-Pro Plus v.7.0 по результатам анализа снимков, полученных растровой электронной микроскопией и по методике А.А. Русакова с использованием отношений интенсивностей дифракционных максимумов на дифрактограммах от пленок с двухфазным составом.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки исследуемых составов  $\text{CoSb}_x$  (30 нм) ( $1,8 \leq x \leq 4,2$ ) (65-81 ат.% Sb), осажденные на подложку при комнатной температуре, находятся в рентгеноаморфном состоянии, наличие которого подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, а именно, отсутствием дифракционных максимумов на дифрактограммах (рис. 1). Нагрев рентгеноаморфных пленок в интервале температур  $\sim(140-200)^\circ\text{C}$  приводит к их кристаллизации (рис. 1).

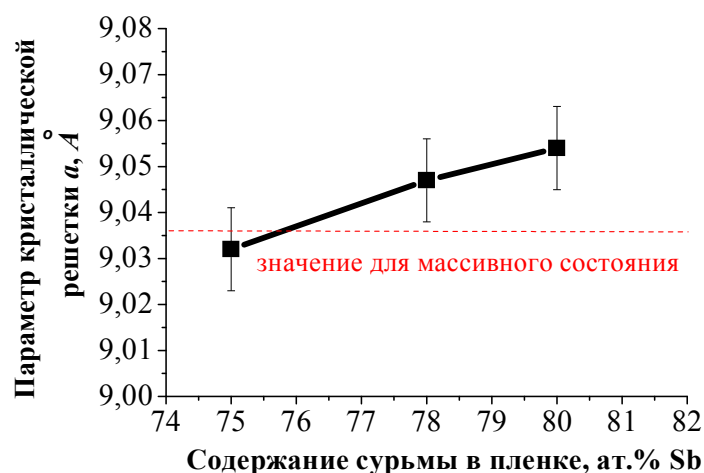
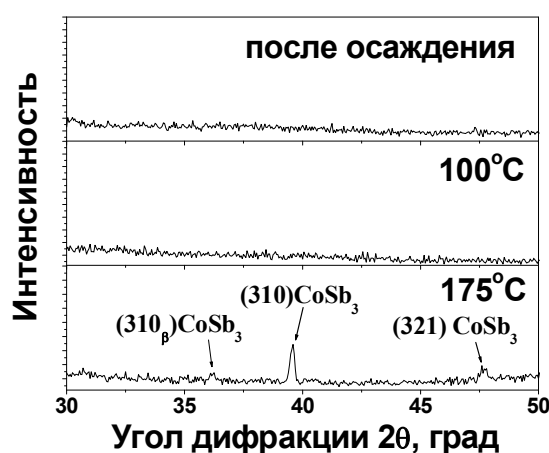


Рис. 1. Дифрактограммы пленки  $\text{CoSb}_{3,5}$  после осаждения при  $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$  и после нагрева ( $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}\text{-Fe}$ ).

Рис. 2. Изменение параметра  $a$  фазы  $\text{CoSb}_3$  после нагрева пленок Co-Sb до  $200^\circ\text{C}$ .

Процесс перехода в кристаллическое состояние в пленках  $\text{CoSb}_x$  (30 нм) ( $2,6 \leq x \leq 4,1$ ) сопровождается скачкообразным увеличением удельного электросопротивления (рис. 3 а, б). С помощью рентгеноструктурного фазового анализа и резистометрии установлено, что температурный интервал кристаллизации исследуемых пленок с увеличением содержания Sb смещается в сторону более высоких температур и составляет  $(140-200)^\circ\text{C}$  (рис. 4).

Электрофизические свойства пленок зависят от их химического и фазового состава. Фазовый состав в пленках влияет на температурную зависимость электросопротивления  $R=f(T)$ . В пленке  $\text{CoSb}_{3,0}$  после кристаллизации из рентгеноаморфного состояния зависимость  $R=f(T)$  имеет полупроводниковый характер, где преобладает ионный тип проводимости (рис. 3, а). В пленке  $\text{CoSb}_{3,5}$  с избыточным содержанием сурьмы (более 75 ат.% Sb) температурная зависимость электросопротивления имеет вид, который характерный для металлов (рис. 3, б).

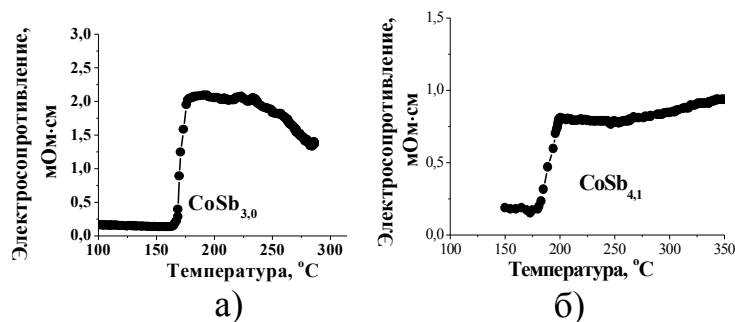


Рис. 3. Зависимость электросопротивления пленок  $\text{CoSb}_{3,0}$  (а) и  $\text{CoSb}_{4,1}$  (б), осажденных на подложку при  $20^\circ\text{C}$ , от температуры нагрева.

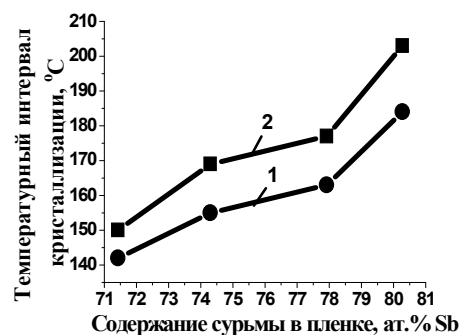


Рис. 4. Влияние содержания Sb на интервал кристаллизации пленок Co-Sb; 1 – начало, 2 – конец кристаллизации.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что после кристаллизации рентгеноаморфных пленок однофазный состав, отвечающий скуттерудиту  $\text{CoSb}_3$ , наблюдается в более широком концентрационном интервале – (75-80) ат.% Sb. При этом большие значения параметра  $a$  фазы  $\text{CoSb}_3$  по сравнению с материалом в массивном состоянии говорят о том, что атомы избыточной сурьмы занимают пустоты в элементарной кристаллической ячейке (рис. 2). Эти результаты свидетельствуют о расширении области существования скуттерудита  $\text{CoSb}_3$  на 5 ат.% (75-80 ат.% Sb) (табл. 1).

Табл. 1. Фазовый состав после нагрева рентгеноаморфных пленок Co-Sb (30 нм) ( $2,4 \leq x \leq 4,1$ ) (72-80 ат.% Sb).

	Концентрация Sb в пленке $C_{\text{Sb}}$ , ат.%			
	72	75	78	80
$T, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав <i>наноразмерных пленок</i> Co-Sb после нагрева			
100	рентгеноаморфное состояние			
200	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	<b><math>\text{CoSb}_3</math></b>	<b><math>\text{CoSb}_3</math></b>	<b><math>\text{CoSb}_3</math></b>
	Фазовый состав материала Co-Sb в <i>массивном состоянии</i> после нагрева			
200	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	<b><math>\text{CoSb}_3</math></b>	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$

После осаждения на подложку при температуре  $200^\circ\text{C}$  исследуемые пленки  $\text{CoSb}_x$  ( $1,8 \leq x \leq 4,2$ ) имели кристаллическую структуру (рис. 5). Совпадение интенсивностей дифракционных максимумов от пленок со значениями для массивного материала свидетельствует о том, что пленки находятся в нетекстурированном поликристаллическом состоянии. В пленке с содержанием Sb ~ 75 ат.% при осаждении кристаллизуется скуттерудит  $\text{CoSb}_3$ . В пленках с концентрацией Sb меньше 75 ат.% дополнительно к  $\text{CoSb}_3$  формируется антимонид  $\text{CoSb}_2$ , в образцах с избытком сурьмы Sb – более 75 ат.% образуются две фазы:  $\text{CoSb}_3$  и Sb (рис. 5).

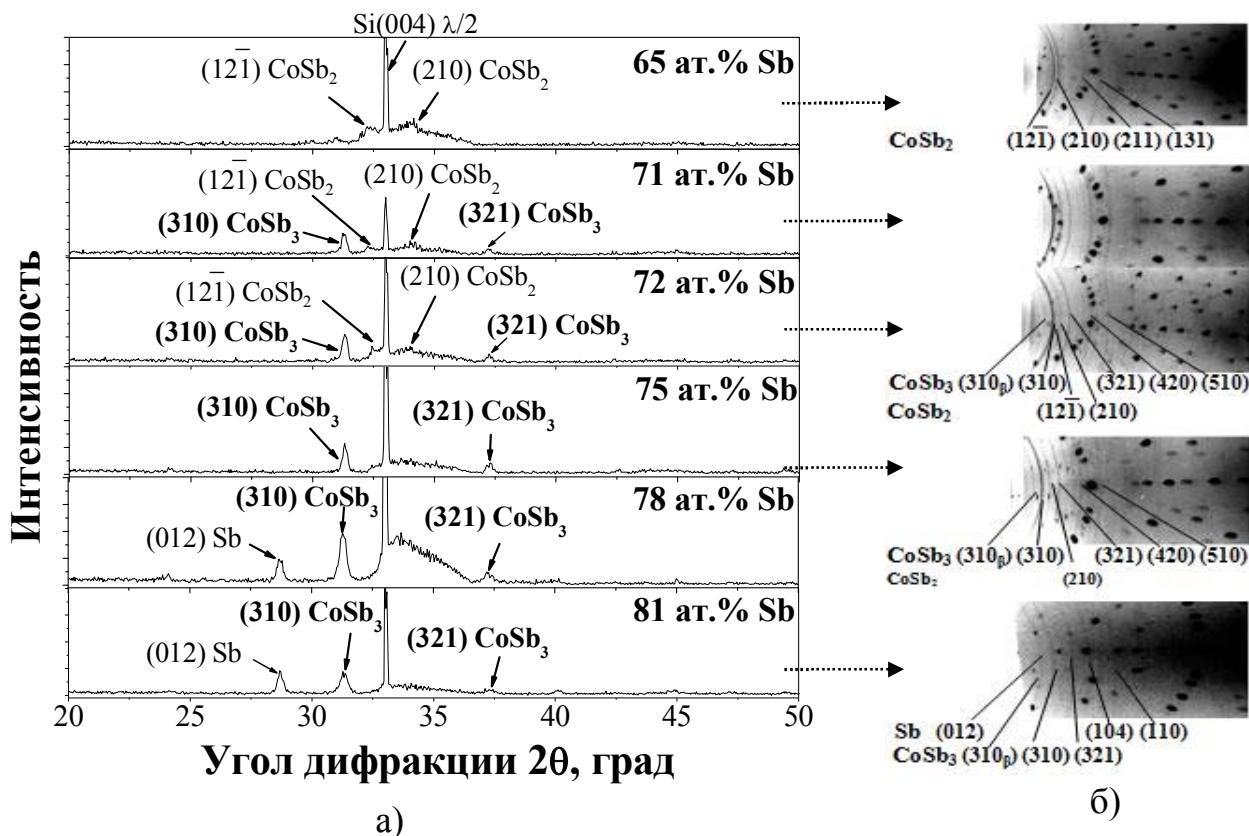


Рис. 5. Дифрактограммы (а) и дебаеграммы (б) пленок Co-Sb после осаждения на подложки  $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$  при  $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$  (излучение:  $\lambda_{\text{K}\alpha}$ -Cu (а),  $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ -Co (б)).

Уменьшение отношения интенсивностей дифракционных максимумов  $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$  в пленках в концентрационном интервале  $65 \text{ ат.}\% < C_{\text{Sb}} \leq 75 \text{ ат.}\%$  свидетельствует об увеличении количества фазы  $\text{CoSb}_3$  (рис. 6, а), а изменение отношения интенсивностей дифракционных рефлексов  $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$  в интервале  $75 \text{ ат.}\% < C_{\text{Sb}} \leq 81 \text{ ат.}\%$  – об уменьшении количества фазы  $\text{CoSb}_3$  (рис. 6, б) с увеличением содержания Sb.

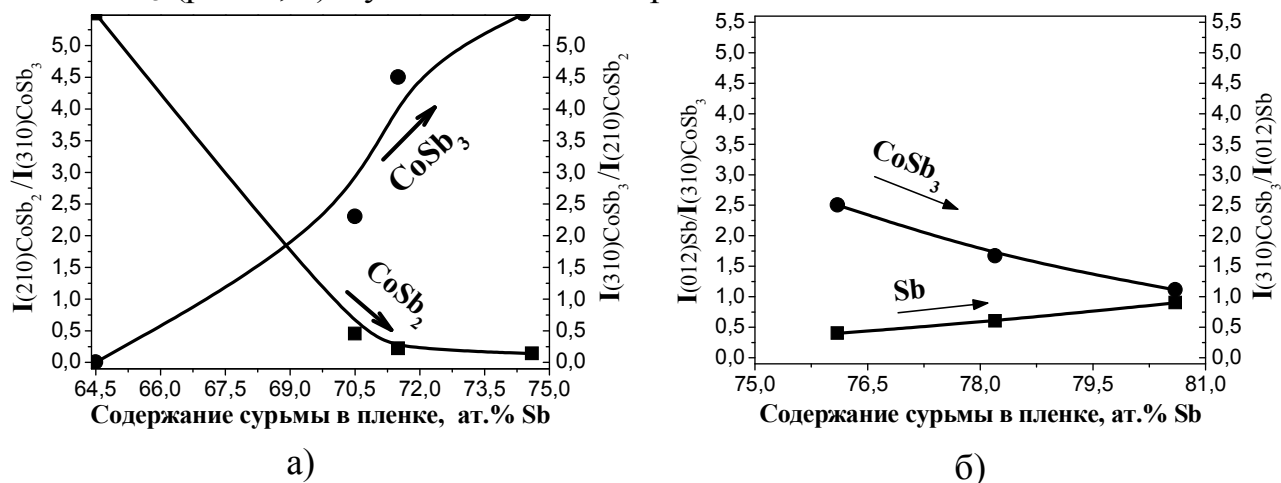


Рис. 6. Изменение отношения интенсивностей дифракционных рефлексов в зависимости от содержания Sb:

- а)  $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$  и  $I(310)\text{CoSb}_3/I(210)\text{CoSb}_2$  в пленках с  $C_{\text{Sb}} \leq 75 \text{ ат.}\%$ ;  
 б)  $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$  и  $I(310)\text{CoSb}_3/I(012)\text{Sb}$  в пленках с  $C_{\text{Sb}} > 75 \text{ ат.}\%$ .



Это подтверждается также результатами количественного металлографического анализа снимков, полученных с помощью растровой электронной микроскопии.

Таким образом, изменяя температуру подложки, методом молекулярно-лучевого осаждения можно получить как рентгеноаморфное состояние (при  $T_{\text{п}}=20^{\circ}\text{C}$ ), так и кристаллическое (при  $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$ ). При осаждении на подложку при температуре  $200^{\circ}\text{C}$  формирование фазового состава в наноразмерных пленках зависит от концентрации Sb и происходит в последовательности, которая предусматривается диаграммой фазового равновесия для массивного состояния системы Co-Sb (табл. 2).

Табл. 2. Фазовый состав осажденных пленок  $\text{CoSb}_x$  (30 нм) ( $1,8 \leq x \leq 4,2$ ) (65-81 ат. % Sb).

	Концентрация Sb в пленке $C_{\text{Sb}}$ , ат. %						
	65	71	72	75	76	78	81
$T_{\text{п}}, ^{\circ}\text{C}$	Фазовый состав после осаждения						
20	рентгеноаморфное состояние						
200	$\text{CoSb}_2$	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	<b><math>\text{CoSb}_3</math></b>	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$

Изменение фазового состава в пленках приводит к изменению удельного электросопротивления. Зависимость электросопротивления пленок от содержания сурьмы имеет параболический характер с максимумом при 75 ат. % Sb. Скуттерудит  $\text{CoSb}_3$  является более высокоомной фазой по сравнению с  $\text{CoSb}_2$  и Sb (рис. 7).

По данным атомно-силовой микроскопии шероховатость поверхности пленок имеет минимальные значения, порядка 3-5 нм, в однофазных структурах (рис. 8). Это способствует минимизации удельного электросопротивления и, как следствие, повышению коэффициента термоэлектрической эффективности  $ZT$ .

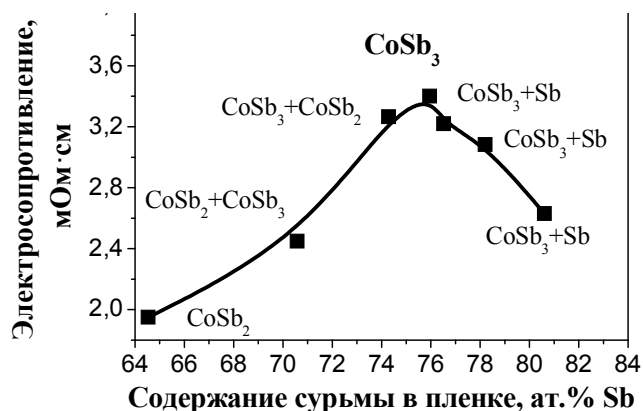


Рис. 7. Влияние содержания сурьмы на электросопротивление пленок Co-Sb.

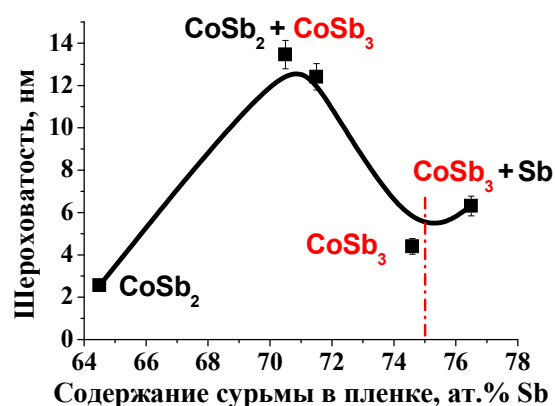


Рис. 8. Зависимость шероховатости пленок Co-Sb от содержания Sb.

В пленках с повышенным содержанием сурьмы  $\text{CoSb}_{3,6}$  и  $\text{CoSb}_{4,2}$  с двухфазным составом (скуттерудит  $\text{CoSb}_3$  и кристаллическая сурьма Sb) после

отжига в вакууме выше температуры  $500^{\circ}\text{C}$  уменьшается отношение интенсивностей дифракционных рефлексов  $I(210)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$  (рис. 9, а). Результаты послойного химического анализа и резерфордовского обратного рассеяния показывают уменьшение содержания сурьмы в пленках после отжигов. Так, например, на спектрах РОР после отжига пленки  $\text{CoSb}_{3,5}$  в вакууме при температуре  $610^{\circ}\text{C}$  в течение 30 с уменьшается интенсивность энергетической линии сурьмы, а ее концентрация уменьшается на  $\sim 10$  ат. % (рис. 9, б). Это связано с сублимацией сурьмы при отжиге.

Отжиг пленок с содержанием сурьмы близким к ее концентрации в скуттерудите в вакууме выше  $300^{\circ}\text{C}$  приводит к изменению фазового состава. На дифракционной картине появляются рефлексы  $\text{CoSb}_2$  и растет отношение интенсивностей рефлексов  $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$  при отсутствии текстуры (рис. 10, а и б). Это свидетельствует об увеличении количества фазы  $\text{CoSb}_2$  и уменьшении  $\text{CoSb}_3$ . При этом уменьшается параметр  $a$  кубической кристаллической решетки скуттерудита (рис. 9, в), причем в большей степени в пленках после кристаллизации из рентгеноаморфного состояния.

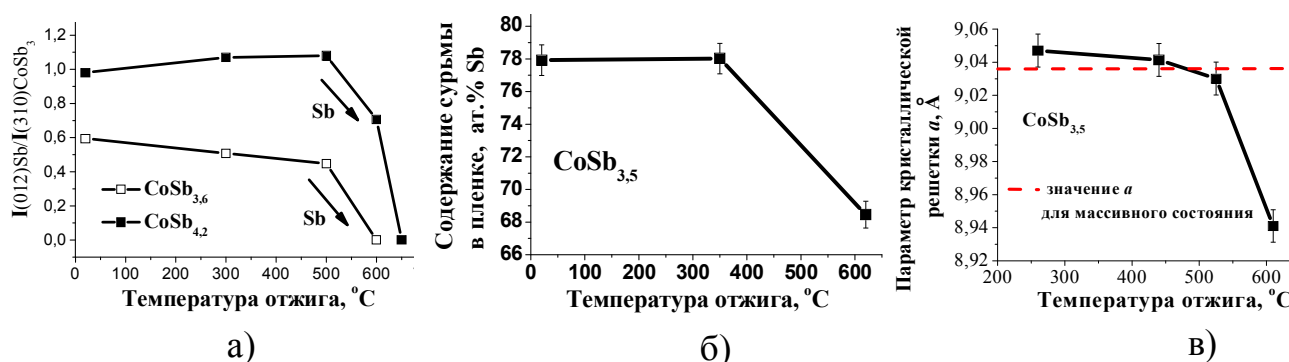
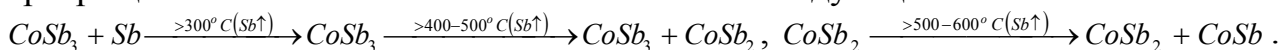


Рис. 9. Влияние температуры отжига в вакууме пленок  $\text{CoSb}_{3,6}$  и  $\text{CoSb}_{4,2}$  на изменение:

- а) отношения интенсивностей дифракционных рефлексов  $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$ ;  
 б) концентрации Sb; в) параметра  $a$  кристаллической решетки фазы  $\text{CoSb}_3$ .

Такое изменение фазового состава объясняется частичной сублимацией атомов Sb из кристаллических решеток антимоидов  $\text{CoSb}_2$  и  $\text{CoSb}_3$  при отжиге, как в атмосфере азота, так и в вакууме, в результате протекания фазовых превращений по следующим схемам:



При отжиге кристаллических пленок  $\text{CoSb}_x$  (30 нм) ( $3,2 < x < 4,2$ ) сначала сублимирует избыточная Sb, далее происходит разрыв химических связей в решетке антимоидов  $\text{CoSb}_3$  и  $\text{CoSb}_2$ : одна часть освобожденных атомов сурьмы формирует антимоид  $\text{CoSb}_2$  или  $\text{CoSb}$  с меньшим содержанием Sb, а другая часть сурьмы скапливается на границах зерен за счет диффузии, откуда потом сублимирует (рис. 14 в). В кристаллических пленках, полученных из рентгеноаморфного состояния, сначала избыточная сурьма выходит из пустот кристаллической решетки, а затем сублимирует.

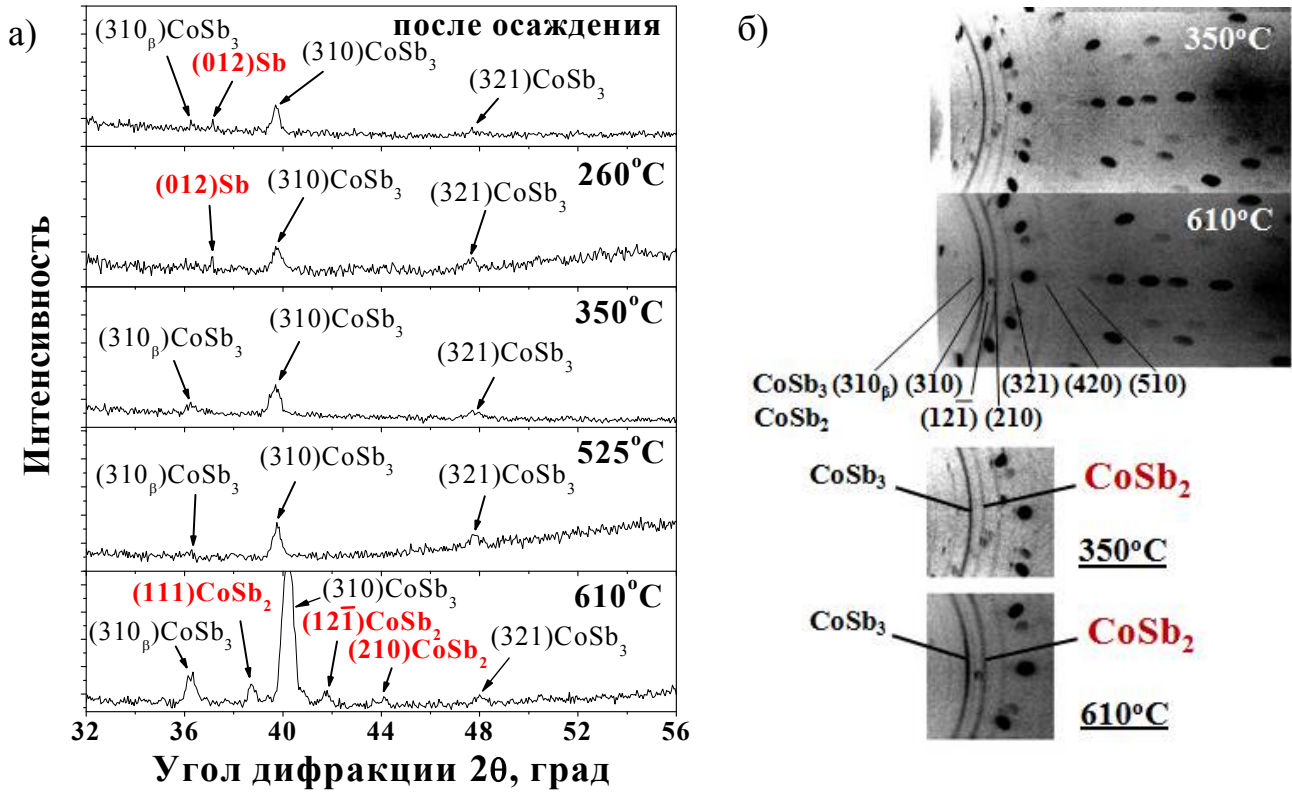


Рис. 10. Дифрактограммы пленки  $\text{CoSb}_{3,3}$  (а) и дебаеграны пленки  $\text{CoSb}_3$  (б), осажденных при  $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$ , после отжигов в вакууме в интервале температур (260-610) $^\circ\text{C}$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}\text{-Fe}$  (а),  $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}\text{-Co}$  (б)).

Обобщающие экспериментальные данные по определению фазового состава после отжигов представлены в таблице 3.

Табл. 3. Фазовый состав пленок  $\text{CoSb}_x$  (30 нм) ( $1,8 \leq x \leq 4,2$ ) (65-81 ат.% Sb) после отжигов в вакууме.

	Концентрация сурьмы в пленке $C_{\text{Sb}}$ , ат.% Sb						
	65	71	72	75	76	78	81
$T, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав после отжигов						
300					$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$
400		$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	$\text{CoSb}_3$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$
450		$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$		$\text{CoSb}_3$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$
600	$\text{CoSb}_2 + \text{CoSb}$	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$		$\text{CoSb}_3$	$\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$
650					$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$		$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$

Влияние фазовых превращений на структуру пленок отражается в уменьшении размера зерен и размера ОКР с повышением температуры отжига за счет сублимации Sb (рис. 11, а). При этом повышается дефектность структуры: увеличивается протяженность межзеренных границ, появляются наноразмерные

поры. Размер зерен в пленке состава скуттерудита  $\text{CoSb}_3$  после осаждения имеет меньшие значения по сравнению с пленками с двухфазным составом (рис. 11, б). Эта тенденция сохраняется и после отжига. Эти значения на 3 порядка меньше, чем в материале в массивном состоянии [11]. Наличие совокупности таких факторов способствует повышению коэффициента термоэлектрической эффективности  $ZT$  за счет уменьшения коэффициента теплопроводности.

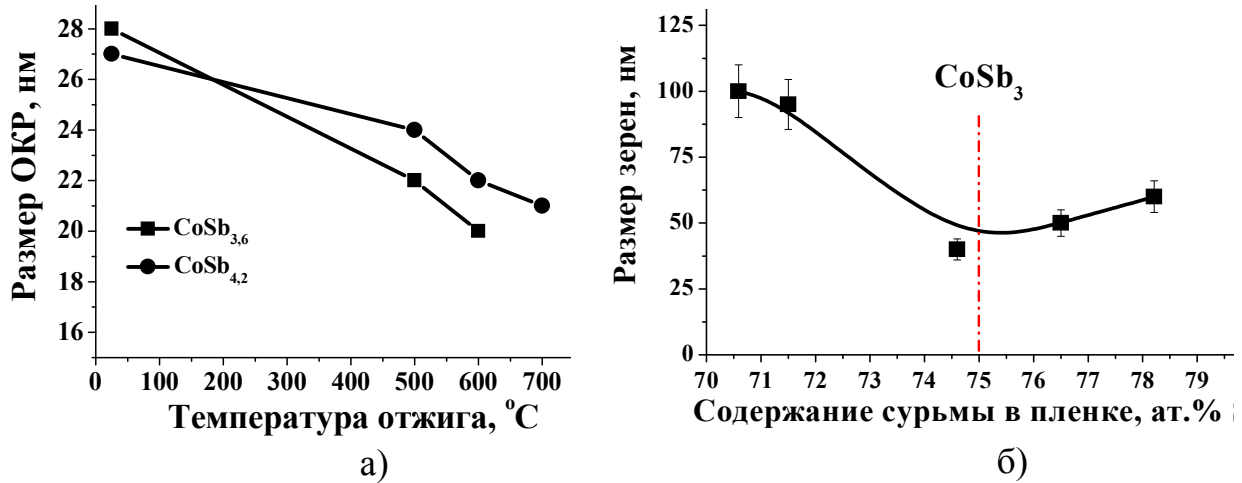


Рис. 11. Зависимости: а) размера ОКР фазы  $\text{CoSb}_3$  в пленках Co-Sb от температуры отжига в вакууме; б) размера зерен в пленках Co-Sb после осаждения при  $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$  от содержания сурьмы.

Установлено, что термическая стабильность наноразмерных пленок кристаллического состава на основе скуттерудита  $\text{CoSb}_3$  сохраняется до температуры  $\sim 300^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствует неизменность отношения наиболее интенсивных дифракционных максимумов фаз  $\text{CoSb}_3$  и Sb при длительных отжигах (рис. 12) [12].

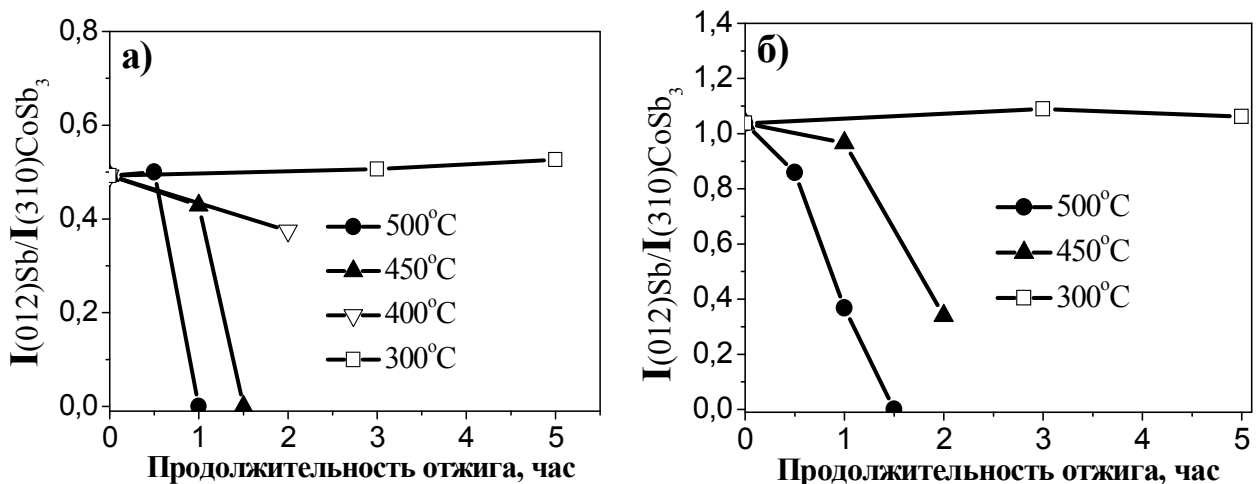


Рис. 12. Зависимость отношения интенсивностей дифракционных максимумов  $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$  пленок  $\text{CoSb}_{3,6}$  (а) и  $\text{CoSb}_{4,2}$  (б) от продолжительности отжига в вакууме в температурном интервале (300-500)°C.

По скорости сублимации сурьмы при различных температурах отжига выше  $300^\circ\text{C}$  была проведена оценка энергии активации ( $E_a$ ) этого процесса согласно уравнению Аррениуса.

При отжиге рентгеноаморфных пленок наблюдается более интенсивный процесс сублимации, чем из кристаллических пленок. Это отражается в том, что значение  $E_a$  в  $\sim 2$ -3 раза меньше по сравнению с пленками с кристаллической структурой, где необходимы большие значения энергий для разрыва уже имеющихся химических связей, которые в рентгеноаморфных пленках еще недостаточно сформировались (рис. 13).

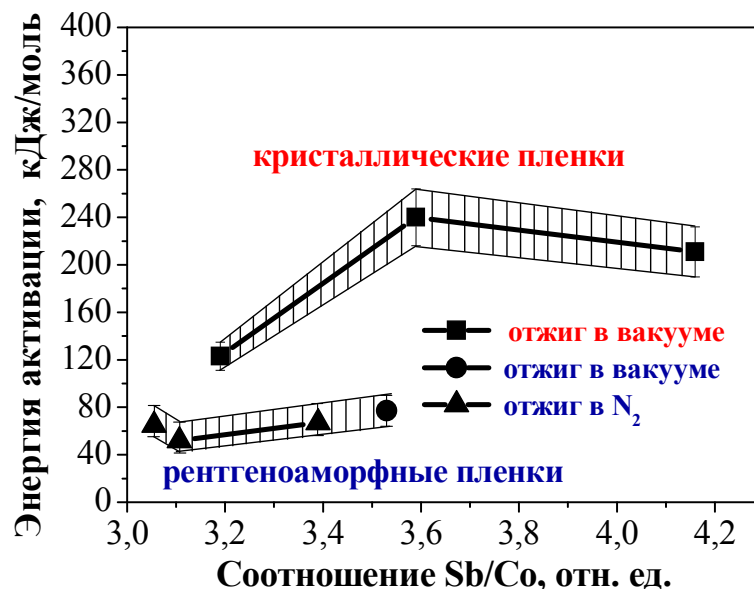


Рис. 13. Изменение энергии активации сублимации Sb в пленках Co-Sb.

Таким образом, механизмы сублимации в пленках зависят от их структурного состояния. При отжиге рентгеноаморфных пленок сурьма частично сублимирует в процессе формирования кристаллической решетки. При отжиге кристаллических пленок после разрыва химических связей Sb сначала диффундирует к границам зерен, а потом оттуда сублимирует (рис. 14 в).

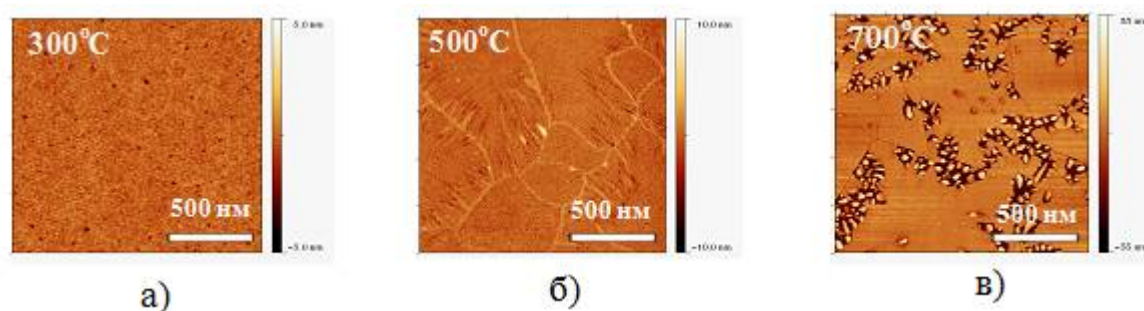


Рис. 14. Морфология пленки  $CoSb_{3,1}$  после отжига в атмосфере азота в течение 30 с при температурах: а) 300°C, б) 500°C, в) 700°C.

Изменение фазового состава в пленках влияет на уровень напряженного состояния. Механические напряжения в пленках, которые были рассчитаны после осаждения и термических отжигов, формируются по различным механизмам. Во-первых, они образуются в результате несовпадения температурных коэффициентов линейного расширения пленки на основе  $CoSb_3$  ( $\alpha = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и подложки  $SiO_2(100 \text{ нм})/Si(001)$  ( $\alpha = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ); во-вторых, из-за фазовых



превращений при сублимации Sb в процессе изотермических отжигов. Это приводит к уменьшению объема пленки при сублимации сурьмы и образованию растягивающих напряжений необратимого характера.

Изменение остаточных напряжений после осаждения и после отжигов, как результирующих двух механизмов их образования, показало, что уровень растягивающих механических напряжений после отжига при температуре 500°C возрастает в ~5 раз (рис. 15). Это сопровождается уменьшением размера областей когерентного рассеяния при сублимации Sb и приводит к появлению трещин в пленке и дальнейшей ее деградации (рис. 11 б, в, рис. 14) [13].

Коэффициент термоэлектрической эффективности  $ZT$  пленки  $\text{CoSb}_{3,0}$  составляет ~1 при 500°C [9, 10], что в ~8 раз больше по сравнению с материалом в массивном состоянии  $ZT \sim 0,12$  [11] (рис. 16). Пленка с избытком сурьмы состава  $\text{CoSb}_{4,1}$  имеет меньшие значения  $ZT \sim 0,2$ . Эффект повышения коэффициента термоэлектрической эффективности обуславливается наличием фактора наноразмерности: присутствием однофазной кристаллической структуры скуттерудита  $\text{CoSb}_3$  с расширенной областью существования (75-80 ат.% Sb) в пленке и повышенной структурной дефектностью за счет сублимации сурьмы - уменьшения размера зерен и увеличения протяженности межзеренных границ.

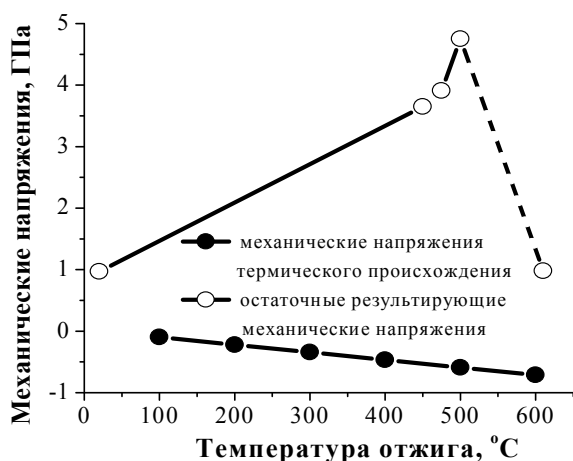


Рис. 15. Зависимость механических напряжений в пленке  $\text{CoSb}_{3,6}$  от температуры отжига.

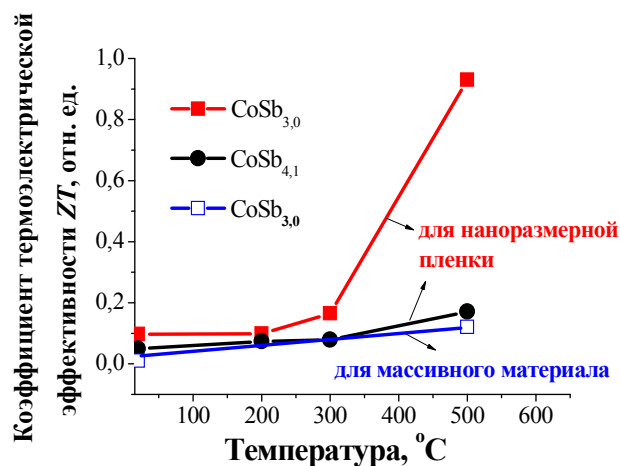


Рис. 16. Зависимость коэффициента термоэлектрической эффективности  $ZT$  пленок Co-Sb от температуры.

В дальнейших исследованиях для повышения  $ZT$  планируется легирования наноразмерных пленок Co-Sb различными химическими элементами Fe, Yb, Li, Eu, La, Ce, Ba для образования структуры, которая может еще лучше проводить электрический ток (как кристаллический проводник) и плохо – тепло (как стекло), что позволит уменьшить фононную составляющую теплопроводности и еще в разы повысить коэффициент термоэлектрической эффективности  $ZT$ . «Гремящие» легирующие элементы размещаются в пустотах кристаллической решетки – атомных полиэдров большого размера. Это обеспечивает эффективное рассеяние фононов, что в свою очередь приводит к уменьшению теплопроводности без существенного влияния на электропроводность, поскольку взаимодействие между фононами и атомами скуттерудитного каркаса имеют преимущественно ионный характер и обеспечивается ковалентно связанным каркасом с малой полярностью химических связей [14-17].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

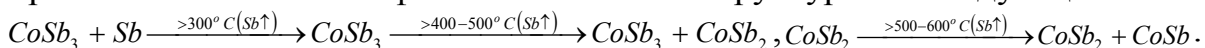
С использованием комплекса различных методов исследования установлены основные закономерности формирования фазового состава и структуры, определены электрофизические свойства наноразмерных слоев Co-Sb после осаждения и после отжига в вакууме и атмосфере азота.

1. Показано, что осаждение пленок Co-Sb в концентрационном интервале (65-81) ат.% Sb:

– на подложки при комнатной температуре приводит к формированию рентгеноаморфного состояния конденсированного материала с расширенной областью существования фазы  $\text{CoSb}_3$  – (75-80) ат.% Sb при дальнейшем нагреве после кристаллизации;

– на подложки при температуре 200°C Co-Sb происходит формирование кристаллического состояния конденсированного материала – так, как это предусмотрено диаграммой фазового равновесия для массивного состояния системы Co-Sb.

2. Тонкопленочный материал состава  $\text{CoSb}_3$  термостабилен до ~300°C. При повышении температуры отжига, как в вакууме, так и в атмосфере азота, происходит сублимация как избыточной сурьмы в кристаллическом или рентгеноаморфном состоянии, так и из кристаллических фаз  $\text{CoSb}_2$  и  $\text{CoSb}_3$ , что отражается в изменении фазового состава и структуры по следующим схемам:



3. Установлено, что более интенсивный процесс сублимации Sb наблюдается при отжиге рентгеноаморфного тонкопленочного материала Co-Sb. Энергия активации при отжиге в вакууме рентгеноаморфного тонкопленочного материала составляет ~65 кДж/моль, что в ~2-3 раза меньше по сравнению с тонкопленочным материалом кристаллического состава.

4. Показано, что в тонкопленочном материале Co-Sb с избыточной концентрацией сурьмы после осаждения наблюдается незначительный уровень растягивающих механических напряжений ~1 ГПа, который возрастет после термического отжига до ~5 ГПа и сопровождается уменьшением размера зерен, появлением трещин и последующей деградацией пленочного материала.

5. Определено, что наличие фактора наноразмерности – однофазной кристаллической структуры скуттерудита  $\text{CoSb}_3$  с расширенной областью существования (75-80 ат.% Sb) в тонкопленочном материале с повышенной структурной дефектностью за счет наноразмерных зерен, которые уменьшаются с повышением температуры отжига при сублимации сурьмы, обуславливает повышение коэффициента термоэлектрической эффективности при 500°C ( $ZT_{н.пл.} \sim 1$ ) по сравнению с материалом в массивном состоянии ( $ZT_{м.м.с.} \sim 0, 12$ ).

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Иоффе А.Ф. Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников / А.Ф. Иоффе // М.-Л.: АН СССР. – 1950. – 238 с.

2. Епремян А.О. Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов / А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян // Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики. – 2005. – С.7-10.

3. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В. Шевельков // Успехи химии 77. – 1. – 2008. – С. 3-21.
4. Carle M. Transport properties of n-type  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  single crystal solid solutions ( $x=0.05$ ) / M. Carle, P. Pierrat, C. Lahalle-Gravier, S. Scherrer, H. Scherrer // J. Phys. Chem. Solids. – 56. – 1995. – С. 201-209.
5. Slack G.A. In CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe / G.A. Slack // CRC Press, Boca Raton, FL. – 1995. – P. 407-440.
6. Фреїк Д.М. Нові термоелектричні наноконкомпозитні матеріали / Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, О.С. Криницький, О.М. Матківський // Фізика і хімія твердого тіла. – т. 14. – № 2. – 2013. – С. 300-316.
7. Zheng X.J. Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials / X.J. Zheng, L. Zhu, Y.-H. Zhou // Applied Physics Letters. – 87. – 2005. – P. 242101-242108.
8. Sommerlatte J. Weinheim Physik Thermoelektrische Multitalente / J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Bottner // Physik Journal 6. – 2007. – Nr. 5. – P. 35-41.
9. Daniel M.V. Herstellung und Charakterisierung thermoelektrischer  $\text{CoSb}_3$ -Schichten: Diplomarbeit / M. Daniel // Technische Universität, Chemnitz. – 2009. – 98 p.
10. Daniel M.V. Structural properties of thermoelectric  $\text{CoSb}_3$  skutterudite thin films prepared by molecular beam deposition / M.V. Daniel, C. Brombacher, G. Beddies, N. Jöhrmann, M. Hietschold, D.C. Johnson, Z. Aabdin, N. Peranio, O. Eibl, M. Albrecht // Journal of Alloys and Compounds. – 624. – 2015. – P. 216-225.
11. Zhao D. High temperature sublimation behavior of antimony in  $\text{CoSb}_3$  thermoelectric material during thermal duration test / D. Zhao, C. Tian, Y. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – 509. – P. 3166-3171.
12. Макогон Ю.Н. Термостабильность наноразмерных пленок Co-Sb / Ю.Н. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, Т.И. Вербицкая, Р.А. Шкарбань // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – т. 36. – № 12. – С. 1621-1634.
13. Макогон Ю.М. Фазовий склад, структура і рівень механічних напружень в нанорозмірних плівках Co-Sb – функціональних елементів термоелектрики / Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко, Р.А. Шкарбань // «Металловедение и термическая обработка металлов». – 2016. – т. 77. – № 1. – С. 22-30.
14. Dilley N.R. Thermoelectric and optical properties of the filled skutterudite  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  / N.R. Dilley, E.D. Bauer, M.B. Maple // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – No. 7. – P. 4608-4614.
15. Lamberton G.A. High figure of merit in Eu-filled  $\text{CoSb}_3$ -based skutterudites / G.A. Lamberton, S. Bhattacharya, R.T. Littleton // Appl. Phys. Lett. – Vol. 80. – No. 4. – 2002. – P. 598-600.
16. Peng J.Y. Thermoelectric properties of (In, Yb) double-filled  $\text{CoSb}_3$  skutterudite / J.Y. Peng, P.N. Alboni, J. He, B. Zhang, Z. Su, T. Holgate, N. Gothard, T.M. Tritt // Journal of applied physics. – 104. – 2008. – P. 053710-1-053710-5.
17. Harnwungmounga A. Effects of Tl-filling into the voids and Rh substitution for Co on the thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_3$  / A. Harnwungmounga, K. Kurosakia, Y. Ohishia, H. Muta, Sh. Yamanaka // Journal of Alloys and Compounds. – 509. – 2011. – P. 1084-1089.